

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-064242

(43)Date of publication of application : 05.03.2003

(51)Int.Cl. C08L 63/00
C08G 59/62
C08K 3/26
H01L 23/29
H01L 23/31

(21)Application number : 2001-258651

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 28.08.2001

(72)Inventor : NONAKA HIROTAKA
HIROSE HIROSHI
HIRATA AKIHIRO

(54) FLAME-RETARDANT EPOXY RESIN COMPOSITION, SEMICONDUCTOR SEALANT AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame-retardant epoxy resin composition which has excellent flame retardance and reliability without using a halogen-based compound or a phosphorus-based flame retarder and to provide a semiconductor sealant using the same.

SOLUTION: This epoxy resin composition contains as an essential component (A) a non-halogenated epoxy resin having at least 2 epoxy groups in a molecule, (B) a curing agent and (C) manganese carbonate anhydride. A semiconductor sealant composed basically of the above flame-retardant epoxy resin composition and a filler is also provided.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-64242

(P2003-64242A)

(43)公開日 平成15年3月5日(2003.3.5)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C 4 J 0 0 2
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	4 J 0 3 6
C 0 8 K 3/26		C 0 8 K 3/26	4 M 1 0 9
H 0 1 L 23/29		H 0 1 L 23/30	R
23/31			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-258651(P2001-258651)

(22)出願日 平成13年8月28日(2001.8.28)

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 野中 啓孝

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72)発明者 廣瀬 浩

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72)発明者 平田 明広

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性エポキシ樹脂組成物、半導体封止材料及び半導体装置

(57)【要約】

【課題】 ハロゲン系化合物やリン系難燃剤を使用することなしに優れた難燃性及び信頼性を有する難燃性エポキシ樹脂組成物、およびそれを用いた半導体封止材料を提供する。

【解決手段】 1分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有する非ハロゲン化エポキシ樹脂(A)、硬化剤

(B)、無水炭酸マンガン(C)を必須成分とするエポキシ樹脂組成物、また、前記難燃性エポキシ樹脂組成物と充填剤とで基本的に構成される半導体封止材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有する非ハロゲン化エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)及び、無水炭酸マンガンを必須成分とする難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 無水炭酸マンガンを(C)が、水でスラリー状に懸濁させた炭酸マンガンを、圧力0.2~10MPaの条件下で、温度100℃~350℃にて熱処理して得られるものである請求項1記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 硬化剤(B)が、1分子内に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有する化合物からなる請求項1、又は2記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載の難燃性エポキシ樹脂組成物と充填剤とで基本的に構成される半導体封止材料。

【請求項5】 請求項4記載の半導体封止材料の硬化物で封止された半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性エポキシ樹脂組成物、及びそれを用いた半導体封止材料、並びに、半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体等の電子封止材料として、金属や無機物との接着性が良いエポキシ樹脂組成物が用いられ、火災に対する安全性を確保するため難燃性が付与されている。エポキシ樹脂組成物の難燃化には、従来、臭素化エポキシ樹脂などのハロゲン系化合物、及び赤燐やフォスフェートなどのリン系化合物、さらに近年は金属水酸化物や金属炭酸塩を用いるのが一般的である。

【0003】ハロゲン系化合物は高度な難燃性を有するが、燃焼時に有毒ガスや有毒物質を放出することが懸念されており、環境保護の観点から全面使用禁止が望まれている。赤燐やフォスフェートなどのリン系化合物は加水分解してリン酸を生じるために、更に金属水酸化物や金属炭酸塩は分解するために、耐湿信頼性に劣ることが知られている。このように従来の難燃剤は半導体封止材料に要求される厳しい条件のもと、いずれも信頼性を十分に満足させるものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ハロゲンやリンを使用せず、又、半導体装置の特性、高温高湿条件下における信頼性を低下させずに、高度な難燃性を有する難燃性エポキシ樹脂組成物及び半導体封止材料、並びに、難燃性及び信頼性に優れた半導体装置を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、エポキシ樹脂組成物として無水炭酸マンガンをを用いることで、半

導体封止材料としての特性を低下させず、高温高湿下に長期間放置しても優れた信頼性を保持し、かつ難燃性を著しく向上させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、1分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有する非ハロゲン化エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)及び、無水炭酸マンガンを(C)を必須成分とするエポキシ樹脂組成物であり、また、前記難燃性エポキシ樹脂組成物と充填剤とで基本的に構成される半導体封止材料、更には、半導体封止材料の硬化物で封止された半導体装置である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に用いる1分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有する非ハロゲン化エポキシ樹脂(A)としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、芳香族アミンおよび複素環式窒素塩基から導かれるN-グリシジル化合物、例えば、N,N-ジグリシジルアニリン、トリグリシジルイソシアヌレート、N,N,N',N'-テトラグリシジルビス(p-アミノフェニル)-メタン等が例示されるが、特に、これらに限定されるものではない。これらは、何種類かを併用して用いることもできる。

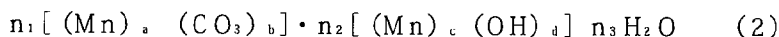
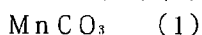
【0008】ただし、本発明が、ハロゲン系化合物を用いない樹脂組成物を目的とする以上、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂や臭素化ノボラック型エポキシ樹脂などの、ハロゲン化エポキシ樹脂は除外するが、エポキシ樹脂の製造工程上、エピクロロヒドリンを起源とする通常のエポキシ樹脂に含まれる塩素は、やむを得ず混入することになる。ただし、その量は当業者に公知のレベルであり、加水分解性塩素にて数百ppmのオーダーである。

【0009】本発明に用いる硬化剤(B)は、当業者においてエポキシ樹脂に用いる公知のものは、全て用いることができる。特に、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのC₂~C₂₀の直鎖脂肪族ジアミン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、パラキシレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジシクロヘキサン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルメタン、1,5-ジアミノナフタレン、メタキシレンジアミン、パラキシレンジアミン、1,1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、ジシアノジアミドなどのアミノ化合物、アニリン変性レゾール樹脂やジメチルエーテルレゾール樹脂などのレゾール型フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、

tert-ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂などのノボラック型フェノール樹脂、ポリパラオキシスチレンなどのポリオキシスチレン、フェノールアラキル樹脂などのフェノール樹脂や酸無水物などが例示されるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0010】半導体封止を目的とする硬化剤としては、1分子内に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有する化合物が好ましく、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、tert-ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂などのノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、ポリパラオキシスチレンなどのポリオキシスチレン、フェノールアラキル樹脂等が例示される。

【0011】本発明に用いる無水炭酸マンガンは、理想的には、式(1)で表される化合物である。



(式(1)において、a, b, c, d, $n_1 > 0$, $n_2, n_3 \geq 0$ である。)

【0014】前記高温、高圧で処理する方法としては、炭酸マンガンを、オートクレーブ等の加熱加圧処理装置に入れて熱処理を施す方法などがある。この処理において、加熱加圧装置内を、窒素、二酸化炭素などの不活性ガス雰囲気で充填することが好ましい。また、炭酸マンガンは、水でスラリー状に懸濁させて処理すると良いが、更に、炭酸マンガンを懸濁させる水に、炭酸ナトリウムや炭酸水などの炭酸イオン源となる化合物を加えることが好ましく、これにより、より高度の無水炭酸マンガンを得ることができる。

【0015】熱処理の具体的な条件としては、圧力0.2~10MPaの条件下で、温度100℃~350℃の熱処理が好ましい。また、熱処理時間としては、0.1~72時間程度が好ましい。

【0016】本発明に用いる充填剤としては、一般に半導体封止材料に用いられているものであれば、特に制限はなく、破碎溶融シリカ粉末、球状溶融シリカ粉末、結晶シリカ粉末、2次凝集シリカ粉末等のシリカ粉末、アルミナ、チタンホワイト、水酸化アルミニウム、タルク、クレイ、マイカ、ガラス繊維などが挙げられる。中でも、特に溶融球状シリカ粉末が好ましい。形状は限りなく真球状であることが好ましく、又、粒子の大きさの異なるものを混合することにより充填量を多くすることができる。

【0017】本発明のエポキシ樹脂組成物及び半導体封止材料には、上記成分以外に、トリフェニルホスフィン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセン、2-メチルイミダゾール等の硬化促進剤や、必要に応じて、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のカップリング剤、カーボンブラック等の着色

*【0012】しかし、一般的に完全な無水炭酸マンガンを得ることは困難であり、無水塩でも、ごくわずかの水分を含有することが知られている。従って、本発明で用いる無水炭酸マンガ(C)は、260℃における重量減少率が、1.0%以下であることが好ましく、更に、0.3%以下であることが好ましい。重量減少率については、限りなく0%に近い方が好ましい。ここで、260℃における重量減少率は、示差熱重量同時測定装置(TG/DTA)を用い、炭酸マンガ約20mgを窒素気流下で、室温から800℃付近まで昇温速度10℃/minで加熱したときに、測定前のサンプル重量に対する260℃における重量減少である。

【0013】前記無水炭酸マンガを得る方法としては、炭酸マンガ、即ち、一般的に式(2)で表される化合物を、高温、高圧下で、処理する方法が挙げられる。

剤、シリコンオイル、シリコンゴム等の低応力成分、天然ワックス、合成ワックス、高級脂肪酸もしくはその金属塩類、パラフィン等の離型剤、酸化防止剤等の各種添加剤を配合することができる。

【0018】本発明において、非ハロゲン化エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)の配合割合は、非ハロゲン化エポキシ樹脂(A)のエポキシ基のモル数に対する硬化剤(B)の水酸基のモル数が0.5~2.0の範囲になるように配合することが好ましい。硬化剤が酸無水物の場合は、酸無水物当量の割合が0.5~1.5の範囲で配合することが好ましい。

【0019】無水炭酸マンガ(C)の配合量としては、非ハロゲン化エポキシ樹脂(A)と硬化剤(B)の和100重量部に対して20~160重量部の割合で配合するのが好ましい。割合が20重量部未満では難燃効果が小さくなる恐れがあり、160重量部を超えると流動性や硬化性が低下する恐れがある。

【0020】半導体封止材料における充填剤の配合量としては、無水炭酸マンガ(C)と合わせて、非ハロゲン化エポキシ樹脂(A)と硬化剤(B)の和100重量部に対して186~4900重量部が好ましい。

【0021】本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、成分(A)~(C)を、半導体封止材料は、更に充填剤を、また必要に応じて、それぞれ、その他の添加剤を、任意の組成比に選択し、ミキサーなどにより、十分に均一になるように混合した後、熱ロールによる混練、またはコニーダなどによる混練処理を行った後、冷却、固化させ、適当な大きさに粉碎することで、得ることができる。また、分散性を向上させるために、あらかじめエポキシ樹脂(A)と硬化剤(B)とを、予め、溶融して用いてもよい。得られた半導体封止材料は、トランスファー成形、射出成形などによって、半導体素子を封止し、

硬化させることにより、半導体封止材料の硬化物で封止された半導体装置が得られる。

【0022】本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、ハロゲン系化合物及びリン系難燃剤を添加することなく、半導体装置の特性、高温高湿条件下における信頼性を損なうことなく、高度な難燃性を付与することが可能な、エポキシ樹脂組成物であり、半導体素子の封止材料以外にも、電子部品や電機部品の封止材料、被膜材料、絶縁材料、積層板、金属張り積層板などにも好適に使用されるものである。

【0023】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0024】（実施例1）球状熔融シリカ（平均粒径20 μ m、最大粒径75 μ m）79.5重量部、無水炭酸マンガナ（中央電気工業製商品名「炭酸マンガナSP」）1kgを水3Lに懸濁させ、炭酸ナトリウム20gを添加し、オートクレーブで窒素雰囲気中、1.0MPaで170℃、4時間処理したもの、260℃重量減少率0.2%）5重量部、ビフェニル型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名YX-4000H、エポキシ当量195g/eq）7.6重量部、フェノールアララルキル樹脂（三井化学製、商品名XL-225、水酸基当量175g/eq）6.8重量部、トリフェニルホスフィン0.3重量部、離型剤（天然カルナバワックス）0.3重量部、着色剤（カーボンブラック）0.2重量部、及びエポキシシランカップリング剤0.3重量部を配合し、熱ロールを用いて混練して、冷却した後粉碎して、半導体封止材料を得た。

【0025】上記で得た成形材料について、流動性及び*

* 硬化性、その硬化物の難燃性及び信頼性を測定した。それぞれの評価方法を以下に示す。

（1）流動性は、スパイラルフロー（cm）にて評価し、EMMI規格に準じた金型を使用し、トランスファー成形機により、金型温度175℃、注入圧力6.86MPaの条件で測定した。得られた測定値は大きい方が、流動性が良い。

（2）硬化性は、トランスファー成形機により、金型温度175℃、120秒間成形時の、厚み3mmの成形品のバーコール硬度#935で評価した。

（3）難燃性は、UL94規格に従い、垂直法により評価した。難燃性測定用試験片（厚み1.6mm）は、金型温度175℃で3分間成形した後、試験片を175℃で8時間の後硬化を行った。

（4）信頼性は、難燃性測定用試験片と同様な成形条件によって、アルミ模擬素子を搭載したモニターIC（16pDIP）を成形し、これを121℃、相対湿度100%の環境で、1000時間放置した後の、不良（チップシフト等）数によって評価した。

【0026】（実施例2～4）実施例1に用いた無水炭酸マンガナ5重量部に代え、無水炭酸マンガナB（無水炭酸マンガナAと同一条件にて処理、ただし炭酸ナトリウムは添加していない。260℃重量減少率0.7%）を、表1に従って、配合した以外は、実施例1と同様にして、成形材料を調製し、スパイラルフロー、硬化性、難燃性、及び信頼性を評価した。

【0027】実施例1、2の配合組成と評価結果を表1に示す。

【表1】

項目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
配合 (重量部)	YX4000H	7.6	7.6	7.6	7.6
	XL-225	6.8	6.8	6.8	6.8
	熔融シリカ	79.5	79.5	74.5	64.5
	無水炭酸マンガナA	5		10	20
	無水炭酸マンガナB		5		
	トリフェニルホスフィン	0.3	0.3	0.3	0.3
	天然カルナバワックス	0.3	0.3	0.3	0.3
	カーボン	0.2	0.2	0.2	0.2
	シランカップリング剤	0.3	0.3	0.3	0.3
	スパイラルフロー(cm)	85	88	77	70
評価 結果	硬化性(バーコール硬度)	76	74	79	86
	耐難燃性試験(UL94)	V-0	V-0	V-0	V-0
	信頼性(不良品/サンプル)	0/20	1/20	0/20	1/20

【0028】（比較例1～4）実施例1に用いた無水炭酸マンガナAに代え、トリフェニルホスフィンオキシド（大八化学（株）製、商品名TPP）、水酸化アルミニウム（住友化学（株）製CL303）、炭酸マンガナC（中央電気工業製、商品名SP）を用い、各成分を表2に従って配合した以外は、実施例1と同様にして、成形材料を調

製し、スパイラルフロー、硬化性、難燃性、及び信頼性を評価した。

【0029】比較例1～4の配合組成と評価結果を表2に示す。

【表2】

表2

項目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
配合 (重量部)				
YX4000H	6.6	7.6	7.6	7.6
XL-225	3.5	6.8	6.8	6.8
熔融シリカ	83.8	74.5	79.5	84.5
炭酸マンガnC			5	
水酸化アルミニウム		10		
トリフェニルホスフィンオキシド	5			
トリフェニルホスフィン	0.3	0.3	0.3	0.3
天然カルバナワックス	0.3	0.3	0.3	0.3
カーボン	0.2	0.2	0.2	0.2
シランカップリング剤	0.3	0.3	0.3	0.3
評価結果				
スパイラルフロー(cm)	95	59	62	80
硬化性(バーコール硬度)	60	60	49	75
耐難燃性試験(UL94)	V-0	V-0	V-0	規格外
信頼性(不良品/サンプル)	15/20	7/20	6/20	0/20

【0030】表1から、実施例1～4は、耐燃性、信頼性試験とも良好であった。中でも、260℃重量減少が、特に小さかった無水炭酸マンガナを用いた実施例1は、封止材料の特性を維持しつつ、難燃性に優れるものであった。

【0031】従来技術の例である比較例1、2は、難燃性UL94V-0であったが、信頼性試験で劣る結果であった。比較例3は、無水塩でない炭酸マンガンをを用いた場合で、信頼性に劣る結果であった。比較例4は、難燃剤を全く添加しないものであり、信頼性は高かったが*

* 燃焼試験は規格外であった。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、ハロゲン系化合物やリン系難燃剤を添加することなく、半導体装置の特性を悪化させずに、また、高温高湿条件下における信頼性を低下させずに、且つ、高い難燃性(UL94V-0)を有する難燃性エポキシ樹脂組成物及び半導体封止材料を提供でき、更に、これを用いた半導体装置は、難燃性及び信頼性に優れるものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BC12X CC04X CC05X CD03W
 CD05W CD06W CD13W CE00X
 DE138 DE148 DE247 DJ018
 DJ038 DJ048 DJ058 DL008
 EL136 EN036 EN076 FA048
 FD018 FD090 FD137 FD14X
 FD146 FD150 FD160 GQ05
 4J036 AF06 AF07 AF08 AF26 AF29
 DC04 DC06 DC09 DC10 DC31
 FA06 FB07 FB08 JA07
 4M109 AA01 BA01 CA21 EA03 EB03
 EB04 EB07 EB12 EC01 EC05
 EC20

